

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017611

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-015196
Filing date: 23 January 2004 (23.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 3 日
Date of Application:

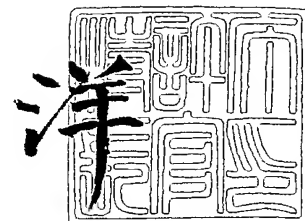
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 5 1 9 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 1 5 1 9 6]

出 願 人 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-285
【提出日】 平成16年 1月23日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 8/48
A23L 3/3436
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 北原 静夫
【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033684
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

極性基含有環化ゴムを有効成分として含有する酸素吸収剤。

【請求項 2】

極性基含有環化ゴムの含有量が 1 0 重量%以上である請求項 1 記載の酸素吸収剤。

【請求項 3】

極性基含有環化ゴムの環化率が 1 0 % 以上である請求項 1 又は 2 記載の酸素吸収剤。

【請求項 4】

極性基含有環化ゴムの重量平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【請求項 5】

極性基含有環化ゴムが 5 0 0 p p m 以下の酸化防止剤を含有するものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【請求項 6】

極性基が、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エステル基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【請求項 7】

極性基の含有量が、極性基含有環化ゴム 1 0 0 g 当たり、0 . 1 ~ 1 0 0 ミリモルである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【請求項 8】

フィルム、シートまたは粉体である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸素吸収剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素による食・飲料や医薬品の品質の劣化を防ぐために使用される酸素吸収剤に関し、より詳しくは、酸素吸収性を高める触媒として通常添加される遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ、酸素を吸収する前の酸素吸収剤が有する機械的強度に対して、酸素を吸収した後の酸素吸収剤が有する機械的強度の低下が少ない酸素吸収剤に関する。

【背景技術】

【0002】

食・飲料や医薬品は、酸素によりその品質の劣化が起こるため、それらを酸素不在下ないし酸素が極めて少ない条件下で、貯蔵することが要求される。

そのため、食・飲料や医薬品を貯蔵する容器又は包装袋内に窒素を充填することが行なわれている。しかし、この方法には、例えば、製造時にコストアップになる問題、一旦開封すると外部から空気が流入し、以後の品質劣化を防止することができなくなる問題がある。従って、容器又は包装袋内に残存する酸素を吸収する手段を設けて、その系内の酸素を除去する検討が種々行なわれている。

【0003】

従来、容器または包装袋内の酸素を除去する方法としては、鉄粉を主成分とする酸素吸収剤を内包した小袋を配置する方法が広く利用されている。この方法は、比較的安価で、大きい酸素吸収速度を示すものの、異物検知のために金属探知機を使用する場合や、包装したまま電子レンジを用いて加温する場合に不都合が生じる。

【0004】

そこで、樹脂製の容器または包装材料において、容器または包装材料自体に酸素吸収性を持たせる検討が行なわれている。

例えば、ポリ(α-ピネン)、ポリ(β-ピネン)、ポリ(ジペンテン)などのポリテルペン、および、酸素吸収触媒として作用するネオデカン酸コバルト、オレイン酸コバルトなどの遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献1)。

また、ポリイソプレン、1, 2-ポリブタジエンなどの共役ジエン重合体および遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献2)。

さらに、エチレンとシクロペンテンとの共重合体および遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている(特許文献3)。

しかしながら、これら従来の酸素吸収剤は、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して機械的強度が著しく低下したり、遷移金属塩が溶出する虞があったりするため、用途によっては適用が困難な場合があった。

【0005】

【特許文献1】特表2001-507045号公報

【特許文献2】特開2003-71992号公報

【特許文献3】特表2003-504042号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、酸素による食・飲料や医薬品の品質の劣化を防ぐために使用される酸素吸収剤に関し、より詳しくは、酸素吸収性を高める触媒として通常添加される遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ、酸素を吸収する前の酸素吸収剤が有する機械的強度に対して、酸素を吸収した後の酸素吸収剤が有する機械的強度の低下が少ない酸素吸収剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、酸無水物基やカルボキシル基などの極性基を含有する環化ゴムを用いると、酸素吸収性を高める触媒として通常添加される遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後でも機械的強度の低下が少ない酸素吸収剤が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

【0008】

かくして、本発明によれば、下記(1)～(8)の解決手段が提供される。

(1) 極性基含有環化ゴムを有効成分として含有する酸素吸収剤。

(2) 極性基含有環化ゴムの含有量が10重量%以上である前記(1)記載の酸素吸収剤

。(3) 極性基含有環化ゴムの環化率が10%以上である前記(1)又は(2)記載の酸素吸収剤。

(4) 極性基含有環化ゴムの重量平均分子量が1,000～1,000,000である前記(1)～(3)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(5) 極性基含有環化ゴムが500ppm以下の酸化防止剤を含有するものである前記(1)～(4)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(6) 極性基が、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基である前記(1)～(5)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(7) 極性基の含有量が、極性基含有環化ゴム100g当たり、0.1～100ミリモルである前記(1)～(6)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(8) フィルム、シートまたは粉体である前記(1)～(7)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

(極性基含有環化ゴム)

本発明で用いる極性基含有環化ゴムは、極性基を含有し、かつ、その分子鎖中に、少なくとも2つの共役ジエン単量体単位に由来する6員環構造を有する重合体である。

極性基としては、炭素原子および水素原子以外の原子を有する基であればよく、例えば、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどが挙げられる。なかでも、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基およびエポキシ基が好ましく、酸無水物基、カルボキシル基および水酸基がより好ましく、酸無水物基およびカルボキシル基が特に好ましい。

【0010】

極性基の含有量は、特に制限されないが、極性基含有環化ゴム100g当たり、通常、0.1～200ミリモル、好ましくは1～100ミリモル、より好ましくは5～50ミリモルの範囲である。この含有量が少なすぎても多すぎても、酸素吸収性に劣る傾向がある。

【0011】

極性基含有環化ゴムは、例えば、(1) 極性基を含有しない共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて、共役ジエン重合体環化物を得た後、該共役ジエン重合体環化物に極性基含有エチレン性不飽和化合物を付加反応させる方法、(2) 極性基を含有する共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて、極性基を含有する共役ジエン重合体環化物を得る方法、(3) 極性基を含有しない共役ジエン重合体に極性基含有エチレン性不飽和化合物を付加反応させた後、酸触媒の存在下に環化反応させて、極性基を含有する共役ジエン重合体環化物を得る方法により製造することができる。前記(2)または(3)の方法で得た極性基を含有する共役ジエン重合体環化物に、さらに極性基含有エチレン性不飽和化合物を付加反応させることもできる。極性基含有環化ゴムの環化率をよ

り調整し易い点で、前記(1)の方法が好ましく採用できる。

【0012】

共役ジエン重合体は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体及び共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を(共)重合して得られる。

共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエンなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、イソプレンがより好ましい。

【0013】

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-1, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン単量体；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。なかでも、共役ジエン単量体単位のみからなるものが特に好ましく使用できる。この含有量が少なすぎると、環化率を上げることが困難になり、酸素吸収性が劣る傾向にある。

【0015】

かかる共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソプレン-イソブチレン共重合ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)等を挙げることができる。なかでも、IRおよびBRが好ましく、IRがより好ましく使用できる。

【0016】

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタンなどを触媒成分として含むチーグラー系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒、またはラジカル重合触媒などの適宜な触媒を用いて、溶液重合または乳化重合により行われる。

【0017】

共役ジエン重合体の環化反応に用いる酸触媒としては、従来公知のものが使用でき、例えば、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2~18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、これらの無水物もしくはアルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物；などが挙げられる。これらの酸触媒は、単独でも、2種以上を併用して用いてもよい。なかでも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましく使用できる。

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

【0018】

環化反応は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素系溶媒中に溶解し、酸触媒の存在下で反応させることにより行われる。

環化反応に用いる炭化水素系溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；などが挙げられる。ここで用いる炭化水素系溶媒としては、共役ジエン重合体の重合反応に用いた重合溶媒をそのまま用いることもでき、この場合は、重合反応が終了した重合反応液に酸触媒を添加して、環化反応を行なうことができる。

炭化水素系溶媒の使用量は、共役ジエン重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

【0019】

環化反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分による酸触媒の失活を抑えることができる。

【0020】

環化反応における、反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは80～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

【0021】

以上のように環化反応を行なった後、常法により、酸触媒を不活性化し、酸触媒残渣を除去した後、所望により、酸化防止剤を添加し、炭化水素系溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を取得する。

得られた共役ジエン重合体環化物が極性基を含有しないものである場合は、次に、該共役ジエン重合体環化物に極性基含有エチレン性不飽和化合物を付加反応させる。この付加反応は、環化反応に用いた炭化水素系溶媒を完全に除去することなく、前記環化反応に引き続き行なうこともできる。

【0022】

付加反応に使用する極性基含有エチレン性不飽和化合物は、共役ジエン重合体環化物に極性基を導入することができる化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどの極性基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

【0023】

酸無水物基またはカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸化合物が挙げられ、なかでも、無水マレイン酸が反応性、経済性の点で賞用される。

【0024】

水酸基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類；*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシル基を有する不飽和酸アミド類；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリコールモノエステル類；グリセロールモノ(メタ)アクリレートなどの不飽和酸の多価アルコールモノエステル類；などが挙げられ、

これらの中でも、不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類が好ましく、特にアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0025】

その他の極性基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0026】

極性基含有エチレン性不飽和化合物を共役ジエン重合体環化物に付加する方法は特に限定されないが、一般にエン付加反応またはグラフト重合反応と呼ばれる公知の反応を採用できる。

この付加反応は、共役ジエン重合体環化物と極性基含有エチレン性不飽和化合物とを、必要に応じてラジカル発生剤の存在下に反応させることによって行われる。ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどのパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾニトリル類；などが挙げられる。

【0027】

付加反応は、固相状態で行っても、溶液状態で行ってもよいが、反応制御がし易い点で、溶液状態で行うことが好ましい。使用される溶媒としては、例えば、前述したような環化反応における炭化水素系溶媒と同様のものが挙げられる。

【0028】

極性基含有エチレン性不飽和化合物の使用量は、適宜選択されるが、導入された極性基の割合が、極性基含有環化ゴム 100 g 当たり、通常、0.1～200 ミリモル、好ましくは 1～100 ミリモル、より好ましくは 5～50 ミリモルとなるような範囲である。

【0029】

前記付加反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと、水分に由来する付加反応率の低下を抑制することができる。

また前記付加反応においては、反応温度は、通常、30～250℃、好ましくは 60～200℃であり、反応時間は、通常、0.5～5 時間、好ましくは 1～3 時間である。

【0030】

極性基含有環化ゴムの環化率は、通常、10%以上、好ましくは 60～90%、より好ましくは 70～85% である。この環化率が低すぎると酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にあり、逆に高すぎると、その製造が困難になると共に、酸素吸収性が低下する傾向がある。

ここで、環化率とは、プロトン NMR 分析により共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を 100 とした時の環化物中に残存する二重結合の割合を求め、計算式＝ $(100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$ により表される値である。

極性基含有環化ゴムの環化率は、環化反応の際の酸触媒量、反応温度および反応時間などを適宜選択して調節することができる。

【0031】

極性基含有環化ゴムの重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定される標準ポリスチレン換算値で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは 10,000～700,000、より好ましくは 30,000～500,000 である。

この重量平均分子量が小さすぎると、粉体として取扱うことが困難となったり、フィル

ムに成形し難くなったり、機械的強度が低くなったりする傾向にある。極性基含有環化ゴムの重量平均分子量が大きすぎると、環化反応における溶液粘度が上昇して、取り扱い難くなると共に、押出成形時の加工性が低下する傾向にある。

極性基含有環化ゴムの重量平均分子量は、原料として用いる共役ジエン重合体の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

【0032】

極性基含有環化ゴムのゲル量（トルエン不溶解分の割合）は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないものであることが特に好ましい。ゲル量が高すぎると、押出成形時の加工性が低下して平滑なフィルムに成形し難くなったり、均一な溶液を調製し難くなったりする。

【0033】

極性基含有環化ゴムのガラス転移温度（ T_g ）は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択出来るが、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 90^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲である。極性基含有環化ゴムの T_g が、これらの範囲を外れる場合は取り扱い性に問題が生じる場合がある。

極性基含有環化ゴムの T_g は、原料として用いる共役ジエン重合体の組成や環化率を適宜選択して調節することができる。

【0034】

本発明に用いる極性基含有環化ゴムは、酸化防止剤を含有していてもよい。

【0035】

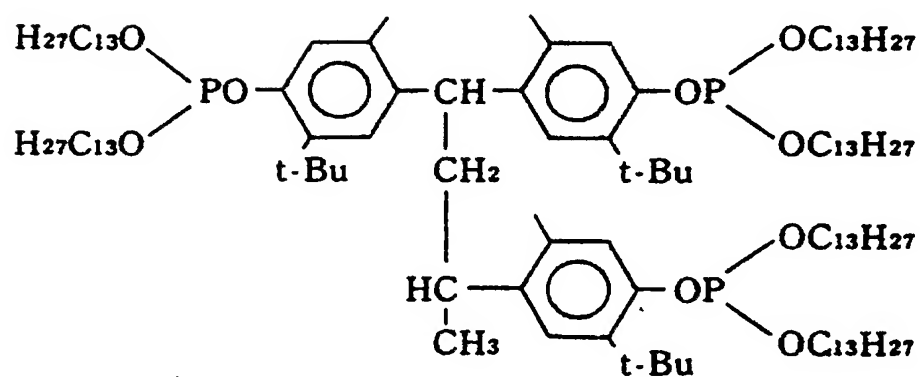
酸化防止剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば特に制限されず、例えば、ビタミンE、テトラキス（メチレン-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、オクタデシル-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、4, 4'-チオビス（6-tert-ブチルフェノール）、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、2, 6-ジ-（tert-ブチル）-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-p-クレゾール）、

【0036】

トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリスデシルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルモノ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシル）ホスファイト、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジフェニルヒドロゲンホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ（トリデシル）-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA-ペンタエリスリトールホスファイトポリマー、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、及び下記式（1）～（5）で表されるホスファイト化合物等が挙げられる。これらの酸化防止剤は、単独でも、2種以上組み合わせて使用してもよい。

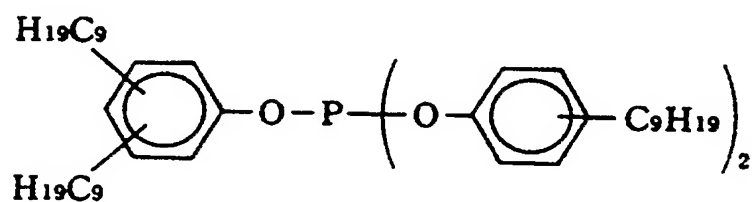
【0037】

【化1】



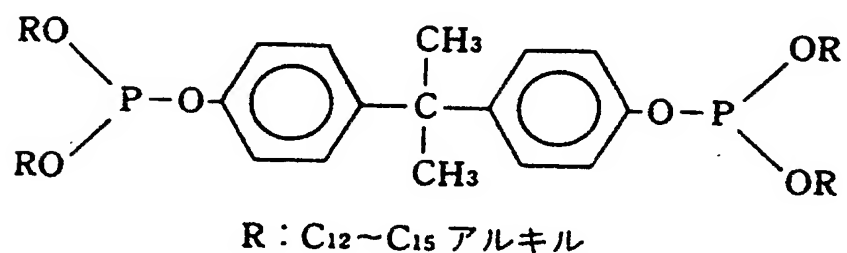
【0038】

【化2】



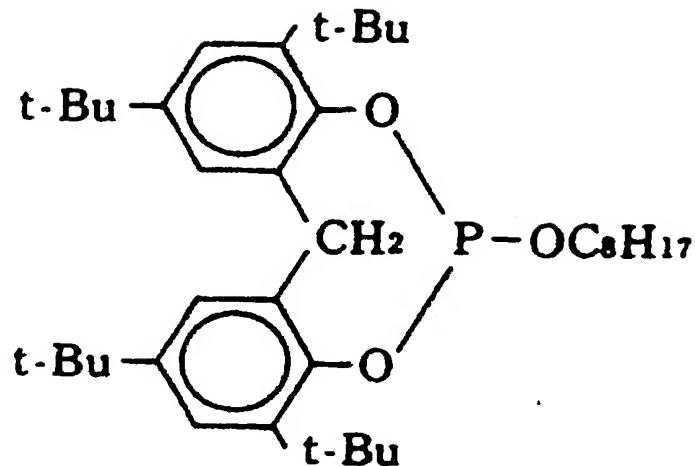
【0039】

【化3】



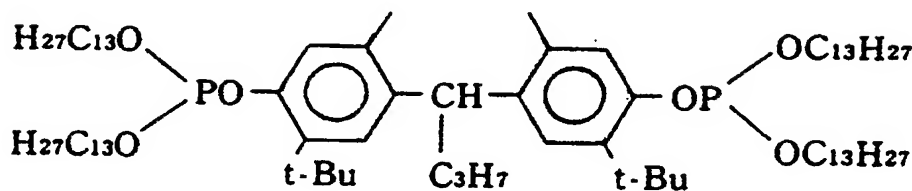
【0040】

【化4】



【0041】

【化5】



【0042】

酸化防止剤の含有量は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは400ppm、特に好ましくは300ppm以下である。この含有量が多すぎると、酸素吸収性を低下させる傾向にある。極性基含有環化ゴム中の酸化防止剤の含有量の下限は、好ましくは10ppm、より好ましくは20ppmである。酸化防止剤を含有しない極性基含有環化ゴムは、押出成形時の加工性が低下して平滑なフィルムに成形し難くなったり、機械的強度が低下したりする傾向がある。

【0043】

(酸素吸収剤)

本発明の酸素吸収剤は、前記の極性基含有環化ゴムを有効成分として含有するものである。

酸素吸収剤中の極性基含有環化ゴムの含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。この含有量が低すぎると、酸素吸収性が低下する傾向にある。

【0044】

本発明の酸素吸収剤には、本発明の効果を本質的に損なわない限り、酸素吸収性を高める作用を有する触媒、光開始剤、熱安定剤、前記の環化ゴム以外のポリマー材料、補強剤、充填剤、難燃剤、着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、乾燥剤、脱臭剤、帯電防止剤、粘着防止剤、防曇剤、表面処理剤などの添加剤を配合することができる。

これらの添加剤は、酸素吸収剤の分野で従来公知のものの中から、目的に応じて、適宜

選択し、適量配合することができる。

また、添加剤の配合方法は、特に制限されず、酸素吸収剤を構成する各成分を、溶融混練したり、溶液状態で混合した後に溶剤を除去したりすることにより行なうことができる。

【0045】

酸素吸収性を高める作用を有する触媒としては、遷移金属塩がその典型的なものとして挙げられる。本発明の酸素吸収剤は、このような遷移金属塩を含有していなくても、十分な酸素吸収性を呈するものであるが、遷移金属塩を含有させることにより、さらに酸素吸収性に優れたものとなる。

このような遷移金属塩としては、特表2001-507045号公報、特開2003-71992号公報および特表2003-504042号公報などに例示されたものが挙げられ、オレイン酸コバルト(II)、ナフテン酸コバルト(II)、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)、ステアリン酸コバルト(II)、ネオデカン酸コバルト(II)などが好ましく、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)、ステアリン酸コバルト(II)、ネオデカン酸コバルト(II)がより好ましく例示される。

前記遷移金属塩の配合量は、通常、酸素吸収剤全量の10~10,000ppm、好ましくは20~5,000ppm、より好ましくは50~5,000ppmである。

【0046】

光開始剤は、酸素吸収剤にエネルギー線を照射した際に、酸素吸収反応の開始を促進する作用を有するものである。

光開始剤としては、特表2003-504042号公報に例示されたものが挙げられる。

光開始剤を配合する場合の配合量は、通常、酸素吸収剤全量の0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%である。

【0047】

本発明の酸素吸収剤の形態は、特に限定されず、フィルム、シート、ペレット、粉体など各種の形態で 사용할 ことができる。ペレットおよび粉体の場合、その形状は、円柱状、角柱状、球状、楕円球状、不定形状など種々の形状を取り得る。

酸素吸収剤の形態としては、シート、フィルムまたは粉体の形態で使用する ことができるが、単位重量当たりの表面積が大きくなり、酸素吸収速度を向上することができる点で好ましく、フィルムまたは粉体がより好ましい。

フィルムの厚みは、通常、10 μ m以上、250 μ m未満であり、シートの厚みは、通常、250 μ m以上、3mm未満である。

粉体の数平均粒子径は、通常、1~1000 μ m、好ましくは10~500 μ mである。

【0048】

本発明の酸素吸収剤を所望の形態に成形する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を採用できる。

シート又はフィルムの場合、例えば、溶液キャスト法により成形したり、単軸または多軸の溶融押出機を用い、T-ダイ、サーキュラーダイなど所定形状のダイを通して押出成形したりすることにより成形できる。勿論、圧縮成形法、射出成形法などを採用することも可能である。

粉体の場合、例えば、酸素吸収剤に含有される極性基含有環化ゴムのT_g未満の温度雰囲気下で、酸素吸収剤を粉砕することにより、粉体状の酸素吸収剤を得ることができる。

さらに、ブロー成形法、射出成形法、真空成形法、圧空成形法、張出成形法、プレグアシスト成形法、粉体成形法を用いて、所望の形状に成形することもできる。

【0049】

本発明の酸素吸収剤を使用するにあたり、エネルギー線を照射して、酸素吸収反応の開始を促進したり、酸素吸収速度を高めたりすることができる。エネルギー線としては、例えば、可視光線、紫外線、X線、電子線、 γ 線などを利用可能である。照射エネルギー量

は、用いるエネルギー線の種類に応じて、適宜選択することができる。

【0050】

本発明の酸素吸収剤は、ビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等の飲料；果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品類等の食品；医薬品など酸素の存在下で劣化しやすい物品の酸素吸収剤として好適に使用できる。勿論、化粧品、ガソリンなど酸素の存在下で劣化し得る物品にも適用できる。

【実施例】

【0051】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。おな、以下の記載における「部」および「％」は特に断りのない限り重量基準である。

【0052】

評価は以下のように行なった。

(1) 重合体の重量平均分子量

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算値で示す。

(2) 極性基含有環化ゴムの環化率

環化率は、下記(i)の文献に記載された方法に準じて、プロトンNMR測定により求めた。

(i) M. A. Golub and J. Heller, Can. J. Chem., 41, 937 (1963)

(3) 極性基含有環化ゴムの極性基含有量

フーリエ変換赤外スペクトルにより、酸無水物基のピーク強度($1760\sim1780\text{ cm}^{-1}$)およびカルボキシル基のピーク強度(1700 cm^{-1})を測定して、検量線法により酸無水物基およびカルボキシル基の含有量を求めた。全重合体100gに対する含有量(ミリモル)で示す。

【0053】

(4) 酸素吸収剤における酸素吸収量(フィルムの場合)

酸素濃度計(Neutronics社製 酸素分析計 HS-750)を用いて、経時で、酸素吸収剤フィルムを密封した袋内の酸素濃度を測定し、該酸素吸収剤 1 m^2 (表面積換算)が吸収した1日あたりの酸素容積を求めた。

【0054】

(5) フィルムの引張強さ

厚みが $100\sim120\text{ }\mu\text{m}$ の酸素吸収剤フィルムを用いて、JIS K 7127に従い、 50 mm/分 の引張速度で引っ張り、フィルムの引張強さを求めた。

酸素吸収させる前および酸素吸収剤フィルムが自重の5重量%の酸素を吸収した時点でのフィルムの引張強さを測定し、前者の引張強さに対する後者の引張強さの保持率を計算し、以下の基準で判定した。

○: 保持率70%を超える。

△: 保持率が50~70%である。

×: 保持率が50%未満である。

【0055】

(6) 酸素吸収剤における酸素吸収量(粉体の場合)

酸素濃度計(Neutronics社製 酸素分析計 HS-750)を用いて、経時で、酸素吸収剤粉体を密封した袋内の酸素濃度を測定し、該酸素吸収剤1gが吸収した1日あたりの酸素容積を求めた。

【0056】

(製造例1: 極性基含有環化ゴムAの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、 10 mm 角に裁断したポリイソプレン(シス-1, 4結合単位73%、トランス-1, 4結合単位2

2%、3, 4-結合単位5%、重量平均分子量174, 000) 300部を、トルエン700部とともに仕込んだ。反応器内を窒素置換した後、85℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸(トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの) 2.4部を投入し、85℃で環化反応を行った。4時間反応させた後、炭酸ナトリウム0.83部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。85℃で、イオン交換水300部を用いた洗浄を3回繰り返して、系中の触媒残渣を除去した。

得られた重合体環化物の溶液に、無水マレイン酸2.5部を添加し、160℃で4時間付加反応を行なった。溶液中のトルエンの一部を留去し、重合体環化物に対して、300ppmに相当する量の酸化防止剤(アデカスタブHP-10:旭電化工業(株)製)を添加した後、さらに真空乾燥を行って、トルエンおよび未反応の無水マレイン酸を除去して、固形状の極性基含有環化ゴムAを得た。極性基含有環化ゴムAの環化率、重量平均分子量及び極性基含有量を測定し、その結果を表1に示す。

【0057】

(製造例2:極性基含有環化ゴムBの製造)

p-トルエンスルホン酸(トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの)の使用量を2.25部に変更し、環化反応後に添加する炭酸ナトリウムの量を0.78部に変更すること以外は、製造例1と同様にして、極性基含有環化ゴムBを得た。極性基含有環化ゴムBの評価を行い、その結果を表1に示す。

【0058】

(製造例3:極性基含有環化ゴムCの製造)

ポリイソプレンを、Nipol IR-2200(シス-1, 4結合単位99%以上、日本ゼオン社製)をロールにて素練りして得た重量平均分子量が302, 000のハイシスポリイソプレンに変更し、p-トルエンスルホン酸(無水)の使用量を2.16部に変更し、環化反応後に添加する炭酸ナトリウムの量を0.75部に変更する以外は、製造例1と同様にして、極性基含有環化ゴムCを得た。極性基含有環化ゴムCの評価を行い、その結果を表1に示す。

【0059】

(製造例4:極性基含有環化ゴムDの製造)

ポリイソプレンを、シス-1, 4結合単位68%、トランス-1, 4結合単位25%および3, 4-結合単位7%からなる重量平均分子量141, 000のポリイソプレンに変更し、p-トルエンスルホン酸(トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの)の使用量を2.69部に変更し、環化反応後に添加する炭酸ナトリウムの量を1.03部に変更する以外は、製造例1と同様にして、極性基含有環化ゴムDを得た。極性基含有環化ゴムDの評価を行い、その結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	製造例			
	1	2	3	4
極性基含有環化ゴム	A	B	C	D
重量平均分子量	131,300	140,600	227,800	98,900
環化率(%)	79	72	76	83
極性基含有量(ミリモル/100g)				
酸無水物基含有量	13	15	8	13
カルボキシル基含有量	5	6	3	4
全極性基含有量	18	21	11	17

【0061】

(実施例1)

極性基含有環化ゴムAを、窒素雰囲気下で、100℃で圧縮成形して、厚みが120 μ mの酸素吸収剤フィルムを作製した。100mm×100mmの寸法に裁断した厚さ120 μ mの酸素吸収剤フィルムを、150mm×220mmの寸法のポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)/アルミニウム箔(A1)/ポリエチレンフィルム(PE)の3層フィルムからなる袋に、200ミリリットルの空気と共に密封した。これを、25℃で1日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。その結果から、酸素吸収剤フィルムの酸素吸収量を求め、表2に示す。また、フィルムの酸素吸収前後における引張強さを測定し、その保持率を求めた。その結果を表2に示す。

【0062】

(実施例2および3)

極性基含有環化ゴムAを、極性基含有環化ゴムBおよびCに代える以外は、実施例1と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率の測定を行った。それらの結果を表2に示す。

【0063】

(実施例4)

窒素雰囲気下で、極性基含有環化ゴムAの30%トルエン溶液を調製した。これに、極性基含有環化ゴムAに対してコバルト金属が300ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液からトルエンの一部を留去した後、真空乾燥を行って、トルエンを除去して、ネオデカン酸コバルトを含有する極性基含有環化ゴムAを得た。

極性基含有環化ゴムAに代えて、ネオデカン酸コバルトを含有する極性基含有環化ゴムAを用いる以外は、実施例1と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率の測定を行った。その結果を表2に示す。

【0064】

(実施例5および6)

極性基含有環化ゴムAを、極性基含有環化ゴムBおよびCに代える以外は、実施例4と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率の測定を行った。それらの結果を表2に示す。

【0065】

(比較例1)

窒素雰囲気下で、ポリイソプレン(シス-1,4結合単位73%、トランス-1,4結

合単位 22%、3, 4-結合単位 5%、重量平均分子量 174, 000) の 30%トルエン溶液を調製し、それを厚みが 50 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが 120 μ m の該ポリイソプレンのフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、該ポリイソプレンのフィルムをきれいに剥離することができなかったので、そのまま、100mm \times 100mm に裁断し、その試験片を用いて、実施例 1 と同様にして、酸素吸収量を測定した。但し、ポリイソプレンフィルムの表面積は、片面のみとして計算した。その結果を表 2 に示す。

引張強さを測定できる程度のポリイソプレンフィルムを剥離することは可能であったので、ポリイソプレンフィルムの引張強さの保持率を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

【0066】

(比較例 2)

β -ピネン重合体 (YS レジン P X N-1150N; ヤスハラケミカル株式会社製) の 20%トルエン溶液を調製した後、メタノールで沈殿精製して、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体を得た。

ポリイソプレンに代えて、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体を用いる以外は、比較例 1 と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0067】

(比較例 3)

特表 2003-504042 号公報の実施例 16 に従い、シクロペンテン単位が 15.5 モル%であるエチレン-シクロペンテン共重合体 (重量平均分子量=83, 500) を得た。

窒素雰囲気下で、前記エチレン-シクロペンテン共重合体の 30%トルエン溶液を調製し、それを厚みが 50 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが 120 μ m の該エチレン-シクロペンテン共重合体のフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、該フィルムを剥離し、100mm \times 100mm に裁断した試験片を得た。このフィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0068】

(比較例 4)

窒素雰囲気下で、ポリイソプレン (シス-1, 4 結合単位 73%、トランス-1, 4 結合単位 22%、3, 4-結合単位 5%、重量平均分子量 174, 000) の 30%トルエン溶液を調製し、それにポリイソプレンに対してコバルト金属が 1, 000 ppm になる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液を厚みが 50 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが 120 μ m の該ポリイソプレンのフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、該ポリイソプレンのフィルムをきれいに剥離することができなかったので、そのまま、100mm \times 100mm に裁断し、その試験片を用いて、実施例 1 と同様にして、酸素吸収量を測定した。但し、ポリイソプレンフィルムの表面積は、片面のみとして計算した。その結果を表 2 に示す。

引張強さを測定できる程度のポリイソプレンフィルムを剥離することは可能であったので、ポリイソプレンフィルムの引張強さの保持率を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

【0069】

(比較例 5)

β -ピネン重合体 (YS レジン P X N-1150N; ヤスハラケミカル株式会社製) の 20%トルエン溶液を調製した後、メタノールで沈殿精製して、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体を得た。

窒素雰囲気下で、酸化防止剤を除去した β -ピネン重合体の 30%トルエン溶液を調製し、それに β -ピネン重合体に対してコバルト金属が 1, 000 ppm になる量のネオデ

カン酸コバルトを添加した。この溶液を厚みが $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが $120\mu\text{m}$ の該 β -ピネン重合体のフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、該フィルムをきれいに剥離することができなかったもので、そのまま、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ に裁断し、その試験片を用いて、実施例1と同様にして、酸素吸収量を測定した。但し、該 β -ピネン重合体フィルムの表面積は、片面のみとして計算した。その結果を表2に示す。

引張強さを測定できる程度の β -ピネン重合体フィルムを剥離することは可能であったので、該フィルムの引張強さの保持率を、実施例1と同様にして測定した。その結果を表2に示す。

【0070】

(比較例6)

特表2003-504042号公報の実施例16に従い、シクロペンテン単位が15.5モル%であるエチレン-シクロペンテン共重合体(重量平均分子量=83,500)を得た。

窒素雰囲気下で、前記エチレン-シクロペンテン共重合体の30%トルエン溶液を調製し、それにエチレン-シクロペンテン共重合体に対してコバルト金属が1,000ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。その溶液を、厚みが $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布・乾燥して、厚みが $120\mu\text{m}$ の該エチレン-シクロペンテン共重合体のフィルムを形成した。ポリエチレンテレフタレートフィルムから、該フィルムを剥離し、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ に裁断した試験片を得た。このフィルムを用いて、実施例1と同様にして、酸素吸収量および引張強さの保持率を測定した。その結果を表2に示す。

【0071】

【表 2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
重合体	極性基含有環化ゴムA	極性基含有環化ゴムB	極性基含有環化ゴムC	ポリイソプレン	β -ピネン重合体	エチレン-シクロペンテン共重合体
コバルト金属の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
酸素吸収量 (ml/m ² ・日)	79	61	68	5	9	2
引張強さの保持率	○	○	○	×	×	○
	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
重合体	極性基含有環化ゴムA	極性基含有環化ゴムB	極性基含有環化ゴムC	ポリイソプレン	β -ピネン重合体	エチレン-シクロペンテン共重合体
コバルト金属の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り
酸素吸収量 (ml/m ² ・日)	88	67	76	38	58	52
引張強さの保持率	○	○	○	×	×	○

【0072】

(実施例 7)

極性基含有環化ゴム D を、窒素雰囲気下で、ラボブレンダー (WARING BLEND

出証特 2004-3122652

OR モデル 34BL97: WARING COMMERCIAL 製) を用いて、微粉碎して数平均粒子径が $150\ \mu\text{m}$ の酸素吸収剤の粉体を得た。

前記酸素吸収剤粉体 2 g を、 $150\text{mm} \times 220\text{mm}$ の寸法のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) / アルミニウム箔 (Al) / ポリエチレンフィルム (PE) の 3 層フィルムからなる袋に、200 ミリリットルの空気と共に密封した。これを、 30°C で 1 日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。その結果から、酸素吸収剤粉体の酸素吸収量を求めたところ、 $12\text{ml} (\text{O}_2) / \text{g} \cdot \text{日}$ であった。

【0073】

表 2 から以下のようなことがわかる。

ポリイソプレンを用い、コバルト塩を含有させない酸素吸収剤は、酸素吸収性および引張強さの保持率に劣り (比較例 1)、これにコバルト塩を含有させることにより、酸素吸収性は向上するものの不十分であり、引張強さの保持率にも劣る (比較例 4)。

β -ピネン重合体を用い、コバルト塩を含有させない酸素吸収剤は、酸素吸収性および引張強さの保持率に劣り (比較例 2)、これにコバルト塩を含有させることにより、酸素吸収性は向上するものの、引張強さの保持率に劣る (比較例 5)。

エチレン-シクロペンテン共重合体を用い、コバルト塩を含有させない酸素吸収剤は、酸素吸収性に劣り (比較例 3)、これにコバルト塩を含有させることにより、酸素吸収性は若干向上するものの不十分である (比較例 6)。

【0074】

これらの比較例に対して、本発明の酸素吸収剤は、コバルト塩を含有していなくても、酸素吸収性および引張強さの保持率に優れている (実施例 1~3)。また、コバルト塩を含有する本発明の酸素吸収剤は、その含有量が少なくても、酸素吸収性がより向上していることがわかる (実施例 4~6)。

また、本発明の酸素吸収剤粉体は、コバルト塩を含有していなくても、酸素吸収性に極めて優れている (実施例 7)。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素吸収性を高める触媒として通常添加される遷移金属塩を添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ、酸素を吸収する前の酸素吸収剤が有する機械的強度に対して、酸素を吸収した後の酸素吸収剤が有する機械的強度の低下が少ない酸素吸収剤を提供する。

【解決手段】 極性基含有環化ゴムを有効成分として含有する酸素吸収剤。該環化ゴムの環化率は 1 0 % 以上であることが好ましく、また、その重量平均分子量は、1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲にあることが好ましい。さらに、該環化ゴムは、5 0 0 p p m 以下の酸化防止剤を含有するものであることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 5 1 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社